バイアス印加硬 X 線光電子分光法によるゲートスタック構造内のポテンシャル分布の直接観測†

山下良之^{1,2}・吉川英樹³・知京豊裕¹・小林啓介⁴

¹(独)物質・材料研究機構 MANA ナノエレクトロニクス材料ユニット ☎ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
²(独)物質・材料研究機構 高輝度放射光ステーション ☎ 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
³(独)物質・材料研究機構 表面化学分析グループ ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
⁴(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 ☎ 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

(2014 年 2 月 13 日受付; 2014 年 3 月 12 日掲載決定)

Bias-Dependence Potential Distribution in Gate Stack Structures by Hard-X-ray Photoelectron Spectroscopy under Device Operation

Yoshiyuki YAMASHITA^{1,2}, Hideki YOSHIKAWA³, Toyohiro CHIKYOW¹ and Keisuke KOBAYASHI⁴

¹National Institute for Materials Science, Nano-Electronics Materials Unit, S 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

²National Institute for Materials Science, Synchrotron X-ray Station at SPring-8, 1-1-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

³National Institute for Materials Science, Surface Chemical Analysis Group, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

⁴Japan Atomic Energy Agency, Condensed Matter Science Division, 1-1-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

(Received February 13, 2014; Accepted March 12, 2014)

We employed hard X-ray photoelectron spectroscopy in operating devices. This method allows us to investigate bias dependent electronic states while keeping device structures intact. Using this method we have investigated electronic states and potential distribution in a Pt gate metal/high-k gate stack structure under device operation. We have found that a potential gradient was formed at the Pt/HfO₂ interface by analyzing the shifts of the core levels as a function of the applied bias voltage. Angle resolved photoelectron spectroscopy revealed that a SiO₂ layer was formed at the Pt/HfO₂ interface, which is the origin of the potential gradient formed at the Pt/HfO₂ interface.

KEYWORDS : photoelectron spectroscopy, HfO₂, gate stack structure, hard X-ray

1. は じ め に

近年、様々な先端材料、機能性を持ったデバイスが開発され、実用化への研究が盛んに行われている¹⁻⁴⁾。これらの物性を詳細に理解するためには、デバイス動作下での電子状態観測が必要不可欠である。しかしながら、現在まで光電子分光法による電子状態観測はほとんど無バイアス下で行われてきた。山下らは Al K α X 線源 (1486.6 eV) を用いた光電子分光法によりデバイス動作

下での電子状態観測に成功している⁵⁻⁸⁾。しかしながら、Al K α X 線を用いた場合、光電子の平均自由行程が非常に小さく、適用できる系が非常に限定される。すなわち、最先端のデバイスである膜が数 nm、かつ構造が複雑化しているゲートスタック構造、磁性、発光、有機半導体等のデバイスには適用できない。硬 X 線光電子分光法は光電子の平均自由行程が非常に大きく (入射光が 6 keV の金の 4f 軌道および SiO₂ 中の Si 1s 軌道の平均自由行程はそれぞれ 5.5 nm, 10.0 nm である)⁹⁻¹¹⁾、デバイス構造を保持した状態で電子状態測定が可能である。そこで我々は硬 X 線光電子分光法を用いることにより、デバイス構造を保持した状態でデバイス動作下での電子

† 第 33 回表面科学学術講演会 (2013 年 11 月 26 日~28 日) にて発表

E-mail : yamashita.yoshiyuki@nims.go.jp

状態観測を可能とした^{12~14)}。半導体集積回路の基本素子である金属/酸化膜/Si 構造中の酸化膜は近年まで SiO₂ が用いられていたが、集積度の増加に伴い SiO₂ にとって代わる材料として Hf をベースとしたゲート絶縁膜に関する研究が盛んに行われている。Hf をベースとしたゲート絶縁膜のデバイス特性は一般的に電気的手法によって評価されているが、電気的特性から各膜中に電圧がどのように印加されているかを明らかにすることは困難である。よって本研究ではゲートスタック構造中のポテンシャル分布のバイアス電圧依存性を直接求めることを目的として実験を行った。

2. 実験

実験に用いたゲートスタック構造は Pt/HfO₂/SiO₂/Si 構造である。Si 基板はボロンドープの p 型 Si である (抵抗率: 10 Ωcm)。基板は RCA 洗浄後、熱酸化により 1.6 nm の SiO₂ 膜を形成した。その酸化膜上に有機金属化学気相蒸着法により 2.3 nm の HfO₂ 膜を形成した。膜形成後 1050°C 窒素雰囲気下でポストアニーリングを行った。10 nm の Pt をイオンビームスパッタ法により蒸着し、Pt/HfO₂/SiO₂/Si(100) 構造を形成した。ここで等価酸化膜厚は 2.0 nm である。

デバイス動作下硬 X 線光電子分光測定は SPring-8, BL15XU にて、入射光 5.95 keV, 総分解能は 220 meV の条件下で行った。デバイス動作硬 X 線光電子分光測定は表面裏面間にバイアス電圧を印加し測定を行った。デバイス動作下硬 X 線光電子分光実験の模式図を Fig. 1 に示す。

3. 結果

Fig. 2 は Pt 4f, Hf 3d_{5/2}, Si 1s のバイアス電圧依存性を示したものである。Fig. 2 (a) は Pt 4f 軌道を示したものである。Pt 4f 中の二つのピークはスピン軌道相互作用により分裂した Pt 4f_{7/2} および Pt 4f_{5/2} 軌道に由来するものであり、ピーク位置より金属の Pt と同定した。

Fig. 1. (color online). Schematic experimental-setup for bias application in hard X-ray photoelectron spectroscopy.

バイアス電圧をサンプルに印加すると、Pt 4f 軌道はピーク位置が変化しなかった。Fig. 2 (b) は Hf 3d_{5/2} 軌道を示したものである。1662.5 eV 付近に観測されるピークは HfO₂ によるものである¹⁵⁾。バイアス電圧を印加すると HfO₂ に由来するピークがシフトすることがわかる。スペクトル形状はバイアス電圧に対して変化はなかったが、本質的に変化がなかったのか分解能の関係で変化が観測されなかったのかはわからない。Fig. 2 (c) は Si 1s 軌道のバイアス電圧依存性を示したものである。低結合側に観測されるピークは Si 基板に、高結合側に

Fig. 2. (color online). Bias dependent core level spectra for the Pt/HfO₂/SiO₂/Si structure: (a) Pt 4f level, (b) Hf 3d_{5/2} level, (c) Si 1s level. Incident photon angle is 2° from surface normal and take off angle is 88°.

観測されるピークは SiO_2 に由来するものである。バイアス電圧を印加すると、Si 基板に由来するピークがシフトし、 SiO_2 に由来するスペクトル形状が変化した。

Fig. 3 は Pt 4f 軌道の金属 Pt, Hf 3d_{5/2} 軌道の HfO_2 , および Si 1s 軌道の Si 基板のピーク位置をバイアス電圧に対してプロットしたものである。ここでピーク位置はスペクトルのバックグラウンドを Shirley 法により差し引き¹⁶⁾, Doniach-Šunjić 関数を含んだ Voigt 関数によりピークフィットを行うことにより決定した¹⁷⁾。金属 Pt のピーク位置はバイアス電圧を印加してもシフトは観測されなかった。一方, HfO_2 , 基板 Si のピーク位置はバイアス電圧に対してシフトし, そのシフト量は電圧に対して, 直線的にフィットが可能だった。加えて, バイアス電圧に対してその傾きは, HfO_2 - 0.357 eV/V, 基板 Si - 0.366 eV/V でありほぼ同じ値をとった。 SiO_2 のス

ペクトルのバイアス電圧依存性はスペクトル形状が Voigt 関数ではフィットすることが不可能であったことを述べておきたい。

バイアス電圧に対して, 傾きが HfO_2 - 0.357 eV/V, 基板 Si - 0.366 eV/V でありほぼ同じ値をしめることから Pt/ HfO_2 界面でポテンシャルドロップが生じていることがわかった。ポテンシャルドロップの起源を明らかにするために O1s スペクトルの角度依存性の測定を行った (Fig. 4)。脱出角 90° は表面垂直であり, バルク敏感であり, 脱出角 30° は表面・界面敏感な測定となる。また, O1s は強度の強い Pt 4p_{3/2} のピークのテールと重なることから, ここで示すスペクトルは Pt 4p_{3/2} のピークを差し引いたスペクトルである。高結合エネルギー側に観測されるピークは SiO_2 , 低結合エネルギー側に観測されるピークは HfO_2 に由来するものである⁹⁾。表面敏感および界面敏感の条件である脱出角 30° のスペクトルでは SiO_2 の面積強度が増加しているのがわかる。Pt 表面に対して, Pt/ HfO_2 /SiO₂/Si 構造では SiO_2 は HfO_2 より深い位置に存在しており, 表面敏感・界面敏感条件にするのに伴い SiO_2 の面積強度は減少するが, 本結果は SiO_2 の面積強度が増加している。よって SiO_2 が HfO_2 上に存在することから界面に SiO_2 生成していることがわかる。加えて, Hf 3d_{5/2} 軌道の HfO_2 ピークの角度分解測定の結果より HfO_2 膜は Si 基板に向かって上向きにポテンシャルが傾いていることが本研究により明らかになっている。以上の結果を元にバイアス電圧に依存したポテンシャル分布図を作成した。

Fig. 5 にバイアス電圧に依存したポテンシャル分布図を示す。無バイアス下では Si 基板のフェルミ準位と Pt のフェルミ準位は一致している。ここで Si 基板の価電

Fig. 3. Plots of the energy peak positions as a function of the applied bias voltage for the Pt/ HfO_2 /SiO₂/Si structure: (a) metal Pt in Pt 4f level; (b) HfO_2 in Hf 3d_{5/2} level, and (c) Si substrate in Si 1s level.

Fig. 4. (color online). O1s spectra of the structure. The spectra were after subtraction of the energy tail of the metal Pt 4p_{3/2} state.

Fig. 5. Band diagram for the Pt/HfO₂/SiO₂/Si structure : (a) at zero bias ; (b) under a bias voltage applied to the structure.

子端と Si 1s のエネルギー差は普遍の値である。同様に HfO₂ の価電子端と Hf 3d_{5/2} のエネルギー差も普遍である。バイアス電圧 V を印加すると Fig. 3 の結果より Hf 3d_{5/2} および Si 1s が電圧印加に対してほぼ同じ値のシフトを示していることから、HfO₂/SiO₂/Si 構造中に 0.64 V が印加され、Pt/HfO₂ 界面に 0.36 V が印加される。Pt/HfO₂ 界面には SiO₂ が生成していることから、0.36 V は Pt/HfO₂ 界面に形成された SiO₂ に印加されていることが示唆される。Pt/HfO₂ 界面の SiO₂ 形成についてだが、どのようなメカニズムで形成されたかは現段階ではわかっていない。

4. ま と め

バイアス印加硬 X 線光電子分光法により、Pt/HfO₂/SiO₂/Si 構造中のバイアス電圧に依存したポテンシャル分布の直接観測に成功した。バイアス電圧印加に伴い HfO₂ ピーク、SiO₂、基板 Si ピークがシフトし、そのシフト量を解析することにより Pt/HfO₂ 界面にポテンシャルドロップが生じていることがわかった。加えてその起源は SiO₂ によるものであることがわかった。

本手法は材料構造を保持した状態で、電圧に応じた現象を直接観測可能なことから、酸化物抵抗変化メモリのメカニズム解明¹⁸⁾、固体の電気化学反応¹⁴⁾、溶液の電気化学反応のその場観測¹⁹⁾にも適用されており、今後様々な系に適用可能な手法であるといえよう。

謝 辞

本研究は SPring-8 NIMS ビームラインステーションにて行われた (課題番号 2011A4604 および 2013A4601)。また、本研究の一部は科研費 (課題番号 17069006 および 23560033) の支援にて行われた。本研究に用いるサンプルの作製を頂いた生田目俊秀博士に感謝する。本研究を行うのにあたり、ビームライン光学系の高性能化お

よび光電子分光装置の改良を行った上田茂典博士、石丸哲氏に感謝する。加えて、BL15XU/SPring-8 での光電子分光装置の建設に携わった広大 HiSOR および原子力研究開発機構・放射光科学研究ユニットの方々に感謝する。

文 献

- 1) G.D. Wilk, R.M. Wallace and J.M. Anthony : J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
- 2) C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant : Adv. Mater. **14**, 99 (2002).
- 3) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki : Nat. Mater. **4**, 42 (2005).
- 4) T. Yajima, H. Uchida and M. Watanabe : J. Phys. Chem. B **108**, 2654 (2004).
- 5) Y. Yamashita, A. Asano, Y. Nishioka and H. Kobayashi : Phys. Rev. B **59**, 15872 (1999).
- 6) H. Kobayashi, Y. Yamashita, Y. Nakato, T. Komeda and Y. Nishioka : Appl. Phys. Lett. **69**, 2276 (1996).
- 7) Y. Yamashita, K. Namba, Y. Nakato, Y. Nishioka and H. Kobayashi : J. Appl. Phys. **79**, 7051 (1996).
- 8) H. Kobayashi, T. Sakurai, Y. Yamashita, T. Kubota, O. Maida and M. Takahashi : Appl. Surf. Sci. **252**, 7700 (2006).
- 9) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima : Appl. Phys. Lett. **83**, 1005 (2003).
- 10) K. Kobayashi : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **547**, 98 (2005).
- 11) Y. Takata, K. Tamasaku, T. Tokushima, D. Miwa, S. Shin, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, J.J. Kim, T. Yao, T. Yamamoto, M. Arita, H. Namatame and M. Taniguchi : Appl. Phys. Lett. **84**, 4310 (2004).
- 12) Y. Yamashita, H. Yoshikawa, T. Chikyow and K. Kobayashi : J. Appl. Phys. **113**, 163707 (2013).
- 13) Y. Yamashita, H. Yoshikawa, T. Chikyow and K. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 108005 (2013).
- 14) T. Tsuchiya, S. Miyoshi, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Terabe, K. Kobayashi and S. Yamaguchi : Solid State Ionics **253**, 110 (2013).
- 15) T. Nagata, M. Haemori, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Iwashita, K. Kobayashi and T. Chikyow : Appl. Phys. Lett. **97**, 082902 (2010).
- 16) D.A. Shirley : Phys. Rev. B **5** 4709 (1972).
- 17) S. Doniach and M. Sunjic : J. Phys. C **3**, 285 (1970).
- 18) T. Nagata, M. Haemori, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Iwashita, K. Kobayashi and T. Chikyow : Appl. Phys. Lett. **99**, 223517 (2011).
- 19) T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi and K. Uosaki : Appl. Phys. Lett. **103**, 111605 (2013).